

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



525078

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/018532 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 18/08, 4/72

60486 Frankfurt (DE). WILTSCHKA, Werner [DE/DE];
Gargernring 2a, 65779 Kelkheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009016

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb.
F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. August 2003 (14.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, ID, JP, KR,
MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 38 659.5 23. August 2002 (23.08.2002) DE
103 27 511.8 17. Juni 2003 (17.06.2003) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926
Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULTE, Jörg, Lud-
wig [DE/DE]; Leipziger Strasse 75, 60487 Frankfurt (DE).
SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse 3, 60486 Frank-
furt (DE). DICKNER, Tim [DE/DE]; Solmsstrasse 77,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL POLYVINYL ESTERS

(54) Bezeichnung: NEUE POLYVINYLESTER

(57) Abstract: The invention relates to polymers with special geometries based on polyvinyl esters, initiator systems for production thereof and a method for production of polymers with special geometries based on polyvinyl esters.

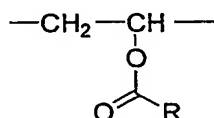
(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere mit speziellen Geometrien auf der Basis von Polyvinylestern, Initiatorsysteme zu deren Herstellung und ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit speziellen Geometrien auf der Basis von Polyvinylestern.

WO 2004/018532 A1

Neue Polyvinylester

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere mit speziellen Geometrien auf der Basis von Polyvinylestern und ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit speziellen Geometrien auf der Basis von Polyvinylestern.

Polyvinylester sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung



als Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Polyvinylacetate (R = CH₃) mit Abstand die größte technische Bedeutung.

Polyvinylacetat ist ein wichtiges thermoplastisches Polymer und wird unter anderem als Klebstoff(komponente), Lackrohstoff, für Verpackungsfolien, für die Beschichtungen von Papier und Lebensmitteln (Wurst- u. Käsebeschichtungen), als Additiv für Beton und als Rohstoff für die Herstellung von Polyvinylalkoholen und Polyvinylacetalen verwendet (Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

In der Technik wird Polyvinylacetat durch freie radikalische Polymerisationen hergestellt, wobei die Polymerisation in Lösung, in Masse und in Emulsion durchgeführt werden kann. Als Radikalstarter dienen hierbei vorwiegend Azoisobutyronitril und Dibenzoylperoxid (AIBN / BPO). Da diese radikalischen Polymerisationen schnell und unkontrolliert ablaufen, ist eine Stereodifferenzierung ausgeschlossen und eine Kontrolle des Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung nur schwer möglich (W. Daniels in: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3rd Ed. 1983, 23, 817-847).

Aufgrund der Beschränkung auf eine freie radikalische Polymerisation von Vinylacetat ist es bislang noch nicht gelungen, Polyvinylacetate mit speziellen

Geometrien, wie z.B. stern-, kamm- oder leiterförmiges Polyvinylacetat mit einer schmalen Molekulargewichtsverteilung zu synthetisieren. Polymere mit diesen speziellen Geometrien auf der Basis anderer Monomere finden beispielsweise Anwendungen bei der Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, als Gelbildner, als Kautschuk, zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen, als Flüssigkristalle und als Hochleistungskunststoffe für mikroelektronische Materialien. Polyvinylacetate mit diesen speziellen Geometrien und einer schmalen Molekulargewichtsverteilung sind noch nicht beschrieben.

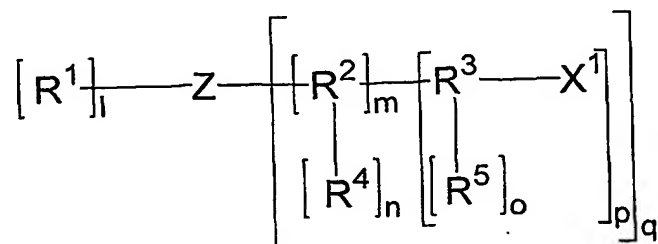
Eine Möglichkeit zur kontrollierten Polymerisation und zur Steuerung einiger Polymereigenschaften besteht in der sogenannten „ATRP“ (Atom Transfer Radical Polymerization) von Monomeren, welche metallkatalysiert durchgeführt werden kann (WO9630421). Hierbei wird durch eine Redoxreaktion eines Metalls mit einem Initiator reversibel ein Radikal gebildet, das ein Monomer unter Ausbildung eines neuen Radikals einbauen kann. Im Idealfall steht das neu gebildete Radikal wieder durch eine Redoxreaktion im Gleichgewicht mit dem Metall. Durch diese Kontrolle werden definierte Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen und einem definierten Molekulargewicht erhalten (K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**; *101* (12), 2921-2990.).

Die kontrollierte Polymerisation von Vinylacetat mittels ATRP stellt aufgrund der kleinen Atom-Transfer-Gleichgewichtskonstante heutzutage noch eine Herausforderung dar (J. Xia, H.-J. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8310-8314.). In der Literatur ist nur ein Beispiel zu einer möglichen kontrollierten radikalischen Polymerisation von Vinylacetat beschrieben (M. Wakioka, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2002**, *35*, 330-333).

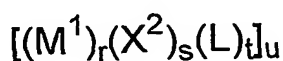
Es bestand somit die Aufgabe, Initiatorsysteme zu entwickeln, welche den beschriebenen Nachteil des Standes der Technik vermeiden und zu neuen Polymeren mit speziellen Geometrien auf der Basis von Polyvinylestern führen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß der Einsatz neuer Initiatorsysteme, welche mindestens zwei aktive Zentren besitzen, die Synthese neuer Polyvinylester mit speziellen Geometrien ermöglichen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Initiatorsysteme zur Herstellung von Polyvinylestern enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, mindestens eine Metall-verbindung der Formel II und gegebenenfalls mindestens einem Additiv der Formel III:



Formel I



Formel II



Formel III

worin:

- Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, und
- X¹ jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und
- R¹ gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R² gleich oder verschieden ist und eine verbrückende C₁ – C₂₀ –kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiiierenden Einheit [R³-X¹] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und
- R³ gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und

- R^4 gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine $C_1 - C_{20}$ - kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R^5 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ - kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,
- l eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2 oder 3 steht, und
- m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
- p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- q eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3 und 4 steht, und
- M^1 jeweils gleich oder verschieden ist und ein Übergangsmetall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Chrom, Molybdän, Ruthenium, Eisen, Rhodium, Nickel, Palladium oder Kupfer, besonders bevorzugt Eisen oder Ruthenium ist, und
- X^2 jeweils gleich oder verschieden ist und Sauerstoff oder ein Halogenatom, besonders bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, und
- L jeweils gleich oder verschieden ist und ein Ligand, bevorzugt ein kohlenstoffhaltiger Ligand wie z.B. Methyl, Phenyl, Cymol, Cumol, Toly, Mesityl, Xylyl, Indenyl Benzyliden, Cyclopentadienyl oder Carbonyl, ein stickstoffhaltiger Ligand, wie z.B. Triethylamin, Tetramethylethyldiamin, Pyridin, 2,2'-Bipyridyl, substituiertes 2,2'-Bipyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Phenylpyridin-2-yl-methylenamin, Acetonitril, substituiertes Imidazolidin oder Terpyridyl, ein phosphorhaltiger Ligand, wie z.B. Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan oder BINAP ist, und
- r jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- s jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und

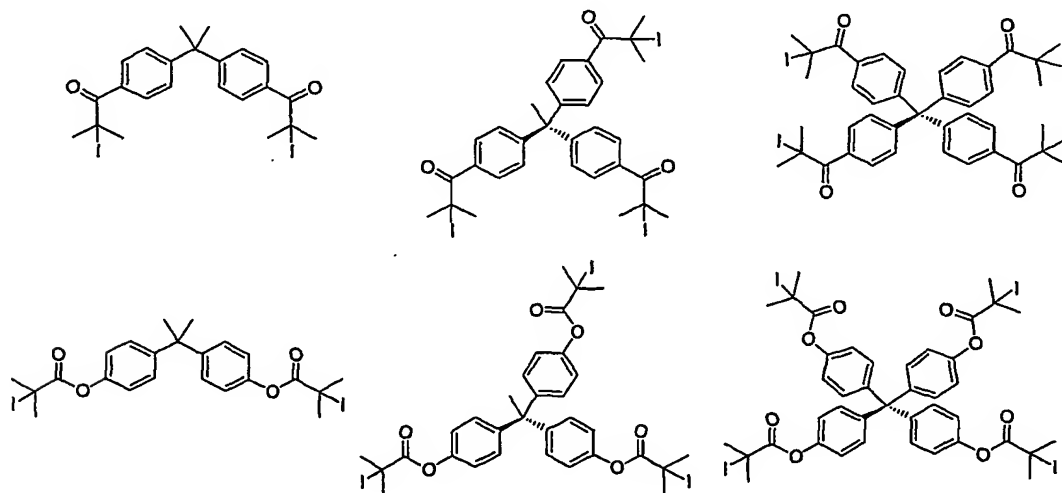
- t jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- u eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- M² gleich oder verschieden ist und ein Element der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Li, Mg, Ti, B, Al, P oder N ist, und
- R⁶ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, ein Halogenatom oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder i-Propoxy ist, und
- v gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- w gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- x eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht.

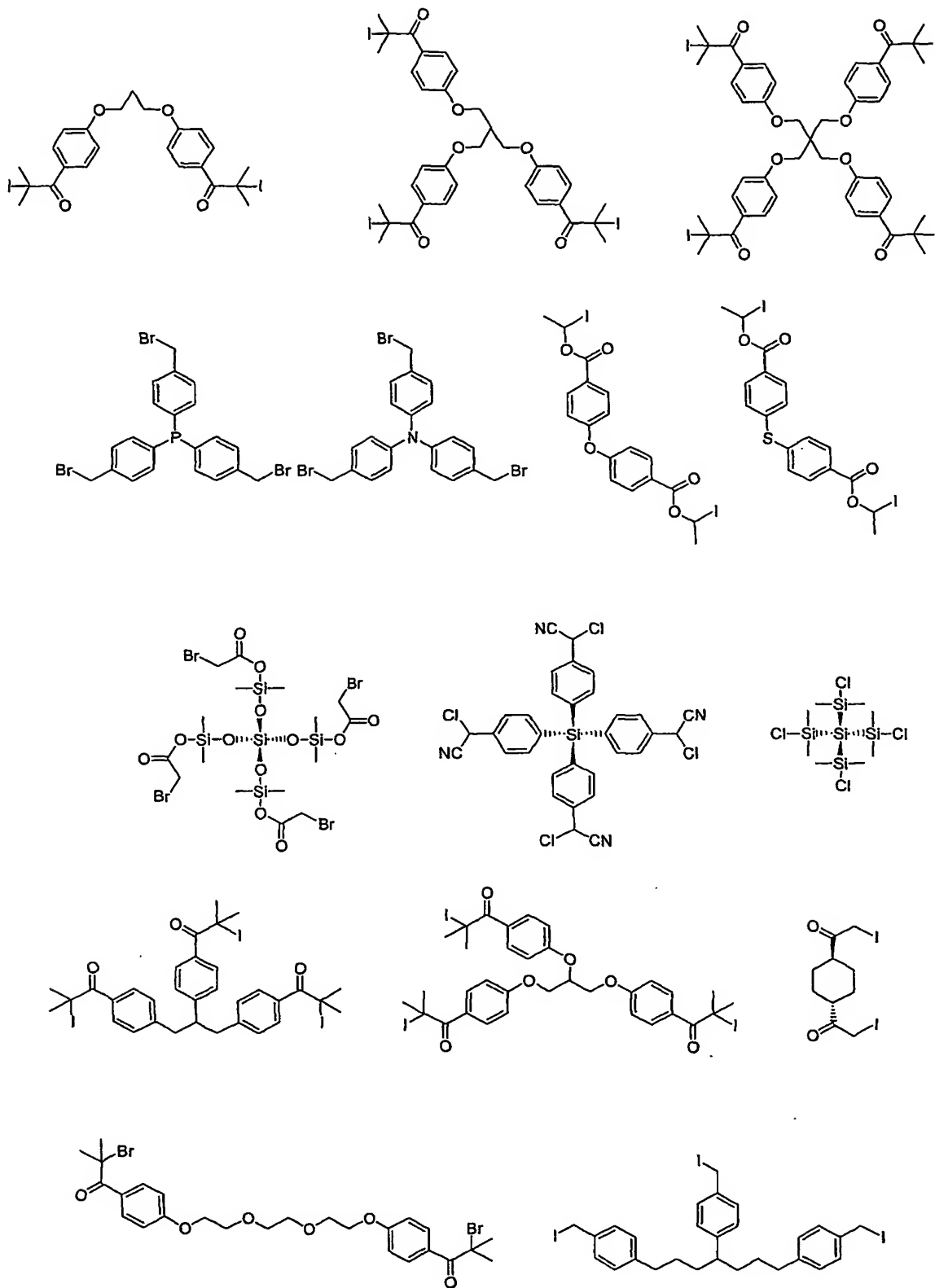
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt die Reste C₁–C₂₀–Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl oder Cyclooctyl, C₁ – C₂₀ – Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Octenyl oder Cyclooctenyl, C₁ – C₂₀ – Alkynyl, besonders bevorzugt Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl, C₆–C₂₀–Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, C₁ – C₂₀ – Fluoralkyl, besonders bevorzugt Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, C₆–C₂₀–Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Triphenylenyl, [1,1';3',1'']Terphenyl-2'-yl, Binaphthyl oder Phenanthrenyl, C₆–C₂₀–Fluoraryl, besonders bevorzugt Tetrafluorophenyl oder Heptafluoronaphthyl, C₁–C₂₀–Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy, C₆–C₂₀–Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, Naphthoxy, Biphenyloxy, Anthracenyloxy, Phenanthrenyloxy, C₇–C₂₀–Arylalkyl, besonders bevorzugt o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Di-i-propylphenyl, 2,6-Di-t-butylphenyl, o-t-Butylphenyl, m-t-Butylphenyl, p-t-Butylphenyl, C₇–C₂₀–Alkylaryl, besonders bevorzugt Benzyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl oder Naphthalinylmethyl, C₇–C₂₀–Aryloxyalkyl,

besonders bevorzugt o-Methoxyphenyl, m-Phenoxymethyl, p-Phenoxymethyl, C₁₂-C₂₀-Aryloxyaryl, besonders bevorzugt p-Phenoxyphenyl, C₅-C₂₀-Heteroaryl, besonders bevorzugt 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Acridinyl, Benzochinolinyl oder Benzoisochinolinyl, C₄-C₂₀-Heterocycloalkyl, besonders bevorzugt Furyl, Benzofuryl, 2-Pyrolidinyl, 2-Indolyl, 3-Indolyl, 2,3-Dihydroindolyl, C₈-C₂₀-Arylalkenyl, besonders bevorzugt o-Vinylphenyl, m-Vinylphenyl, p-Vinylphenyl, C₈-C₂₀-Arylalkinyl, besonders bevorzugt o-Ethynylphenyl, m-Ethynylphenyl oder p-Ethynylphenyl, C₂ – C₂₀ – heteroatomhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Carbonyl, Benzoyl, Oxybenzoyl, Benzoyloxy, Acetyl, Acetoxy oder Nitril verstanden, wobei eine oder mehrere C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppen ein cyclisches System bilden können.

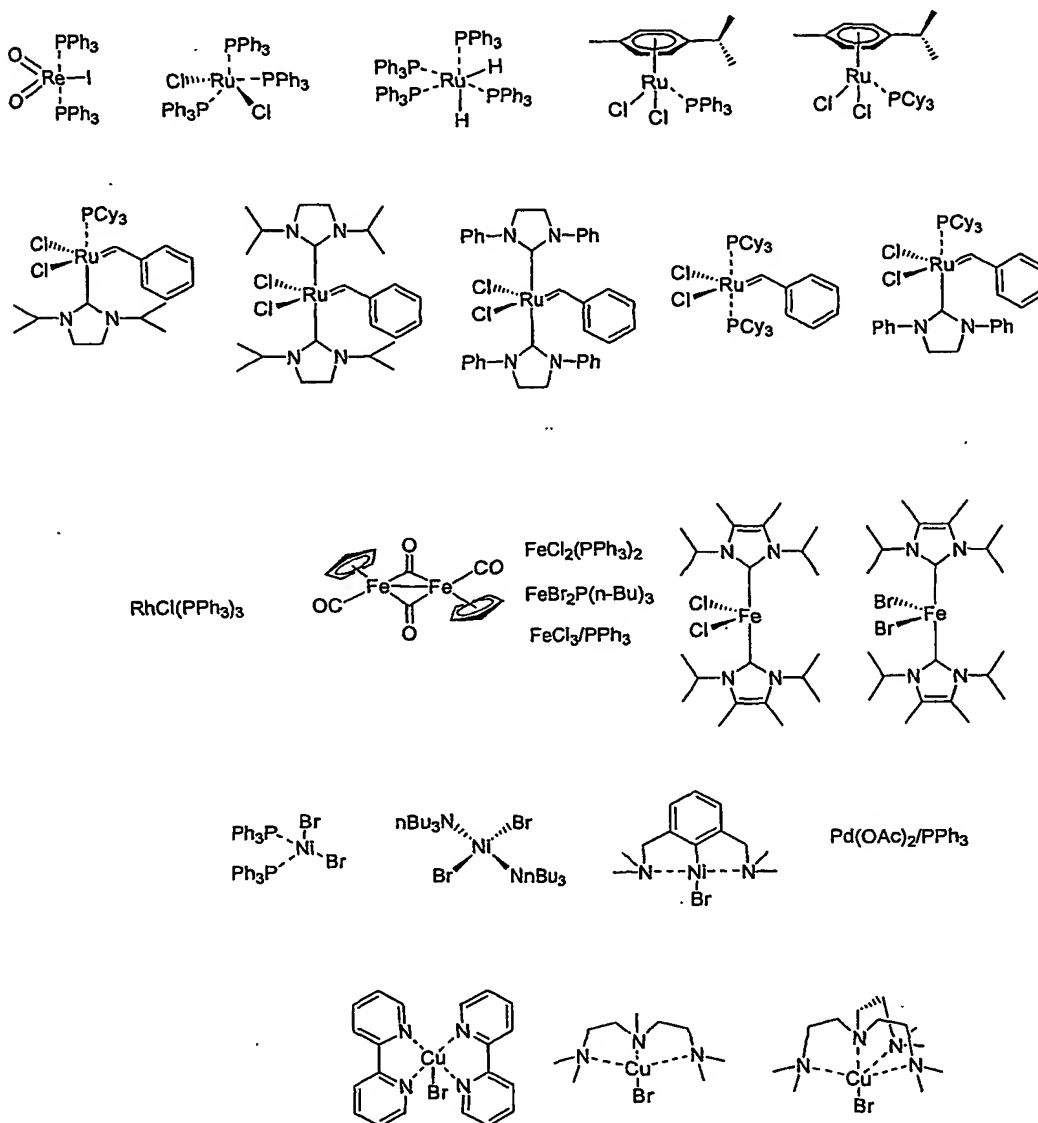
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer verbrückenden C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, besonders bevorzugt Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Cyclopentylen, Hexylen oder Cyclohexylen, C₁-C₂₀-Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl oder Cyclohexenyl, C₁-C₂₀-Alkinyl, besonders bevorzugt Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl, C₁-C₂₀-Aryl, besonders bevorzugt o-Phenylen, m-Phenylen oder p-Phenylen, C₁ – C₂₀ – heteroatomhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Carbonyl, Oxycarbonyl, Carbonyloxy, Carbamoyl oder Amido verstanden.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:





Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:

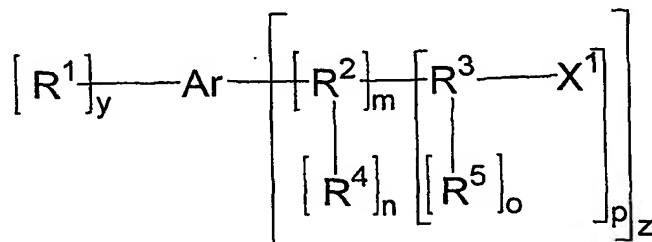


Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Additive der Formel III sind:

Al(OMe)₃; Al(OEt)₃; Al(O-*n*Pr)₃; Al(O-*i*Pr)₃; Al(O-*n*Bu)₃; Al(O-*s*Bu)₃; Al(O-*t*Bu)₃;
 MeAl(O-2,6-di-*t*butylphenyl)₂; Al(OPh)₃; Ti(OMe)₄; Ti(OEt)₄; Ti(O-*n*Pr)₄; Ti(O-*i*Pr)₄;
 Ti(O-*n*Bu)₄; Ti(O-*s*Bu)₄; Ti(O-*t*Bu)₄; LiOMe; LiOEt; LiO-*n*Pr; LiO-*i*Pr; LiO-*n*Bu; LiO-*s*Bu;
 LiO-*t*Bu; B(OMe)₃; B(OEt)₃; B(O-*n*Pr)₃; B(O-*i*Pr)₃; B(O-*n*Bu)₃; B(O-*s*Bu)₃; B(O-*t*Bu)₃;
 PPh₃; P-*t*Bu₃; Et₃N; *n*Bu₂NH.

Hierin bedeuten die Abkürzungen Me = Methyl, Et = Ethyl, *n*Pr = n-Propyl, *i*Pr = iso-Propyl, *n*Bu = n-Butyl, *s*Bu = sec-Butyl, *t*Bu = tert-Butyl und Ph = Phenyl

Weiterer Bestandteil der Erfindung sind Initiatorsysteme zur Herstellung von Polyvinylestern bestehend aus einer Verbindung der Formel IV und einer Metallverbindung der Formel II und gegebenenfalls einem Additiv der Formel III:



Formel IV

worin

Ar ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrro, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, und

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und

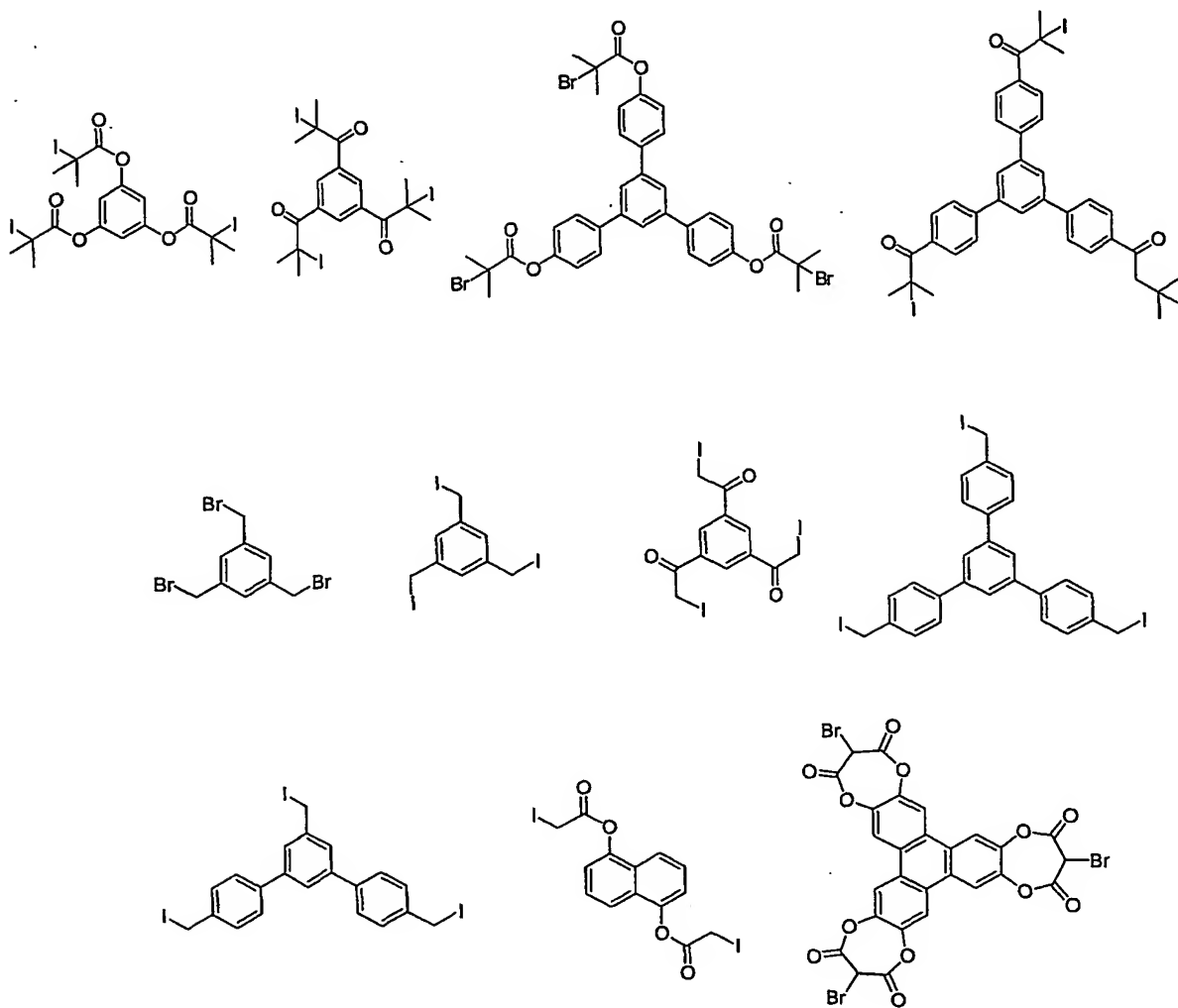
m, n, o, p die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und

X^1 die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und

y eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

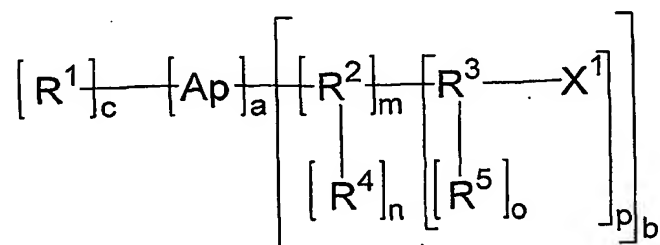
z eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind:



5

Weiterer Bestandteil der Erfindung sind Initiatorsysteme zur Herstellung von Polyvinylestern bestehend aus einer Verbindung der Formel V und einer Metallverbindung der Formel II und gegebenenfalls einem Additiv der Formel III:



Formel V

0

worin

Ap ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteralkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihdropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und

m, n, o, p die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und

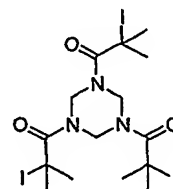
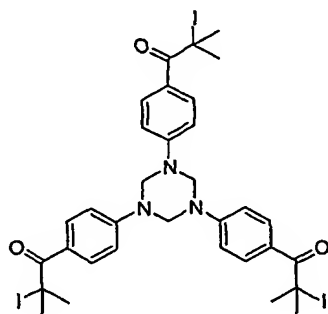
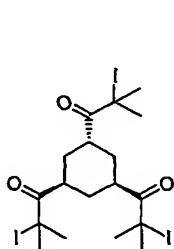
X^1 die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und

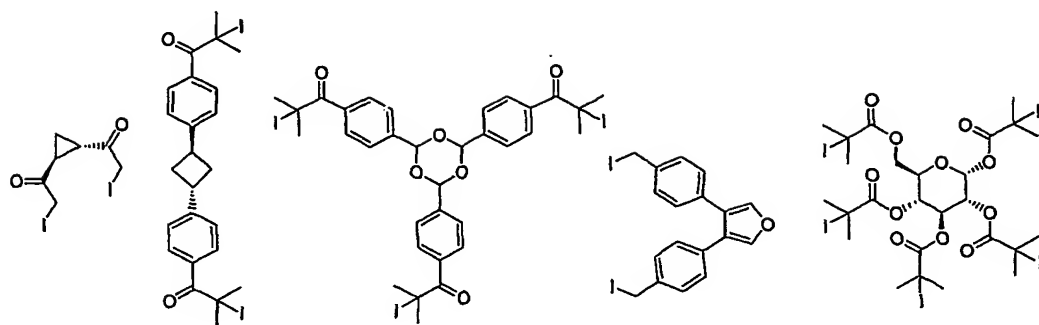
a eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

b eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht, und

c eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel V sind:

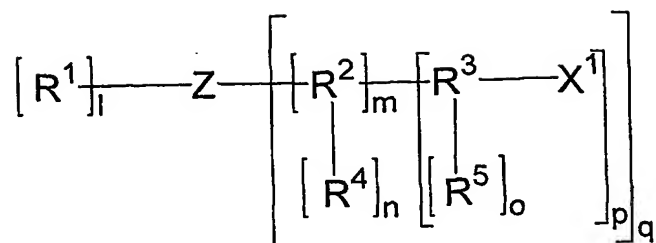




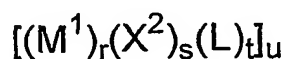
Die erfindungsgemäßen Initiatorsysteme werden durch Reaktion einer Verbindung
 5 der Formel I, IV oder V mit einer Metallverbindung der Formel II erhalten. Bevorzugt
 ist eine Umsetzung bei der eine Metallverbindung der Formel II stöchiometrisch im
 Verhältnis zu den anwesenden radikalstartenden Halogenid-Gruppen X¹ eingesetzt
 wird. Gegebenenfalls kann bei der Herstellung des Katalysatorsystems ein Additiv
 der Formel III zugegen sein; oder es kann gegebenenfalls ein Additiv der Formel III
 0 nachträglich eingebracht werden. Die Konzentration an Additiv der Formel III kann
 zwischen 0.001 und 100 mol % bezogen auf eingesetztes Monomer betragen,
 besonders bevorzugt beträgt die Konzentration an Additiv der Formel III 0.01 und 20
 mol % bezogen auf eingesetztes Monomer. Die Herstellung des Initiatorsystems
 kann in Gegenwart eines oder mehrerer Lösungsmittel oder in Vinylestern, bevorzugt
 5 in Vinylacetat, oder in einem anderen flüssigen Monomer erfolgen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung und
 Aufreinigung von Polyvinylestern umfassend die Schritte:

- (A) Umsetzung von mindestens einer Verbindung der Formel I mit mindestens einer
 0 Metallverbindung der Formel II, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines
 Additivs der Formel III:



Formel I



Formel II



Formel III

worin:

- Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, und
- X¹ jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und
- R¹ gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R² gleich oder verschieden ist und eine verbrückende C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiierenden Einheit [R³-X¹] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und
- R³ gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und
- R⁴ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R⁵ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,

- l eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2 oder 3 steht, und
- m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
- p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- q eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3 und 4 steht, und
- M¹ jeweils gleich oder verschieden ist und ein Übergangsmetall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Chrom, Molybdän, Ruthenium, Eisen, Rhodium, Nickel, Palladium oder Kupfer, besonders bevorzugt Eisen oder Ruthenium ist, und
- X² jeweils gleich oder verschieden ist und Sauerstoff oder ein Halogenatom, besonders bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, und
- L jeweils gleich oder verschieden ist und ein Ligand, bevorzugt ein kohlenstoffhaltiger Ligand wie z.B. Methyl, Phenyl, Cymol, Cumol, Toly, Mesityl, Xylyl, Indenyl, Benzyliden, Cyclopentadienyl oder Carbonyl, ein stickstoffhaltiger Ligand, wie z.B. Triethylamin, Tetramethylethylendiamin, Pyridin, 2,2'-Bipyridyl, substituiertes 2,2'-Bipyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Phenylpyridin-2-yl-methylenamin, Acetonitril, substituiertes Imidazolidin oder Terpyridyl, ein phosphorhaltiger Ligand, wie z.B. Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan oder BINAP ist, und
- r jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- s jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- t jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- u eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und

- M^2 gleich oder verschieden ist und ein Element der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Li, Mg, Ti, B, Al, P oder N ist, und
- R^6 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, ein Halogenatom oder eine $C_1 - C_{20}$ - kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder i-Propoxy ist, und
- v gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- w gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- x eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht,
- (B) Einengen des Reaktionsgemisches aus Schritt A) zur Entfernung von Restmonomer und Lösungsmitteln, und
- (C) Auflösen des Reaktionsgemisches aus Schritt B) in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n),
- (D) gegebenenfalls Oxidation des in der Mischung befindlichen Katalysators durch Rühren in Gegenwart von Luftsauerstoff oder Zugabe von Oxidationsmitteln,
- (E) gegebenenfalls Abtrennung der bei der Oxidation in Schritt D) entstandenen Reaktionsprodukte,
- (F) Ausfällung des Polymeren durch Zugabe der Polymerlösung zu einem oder mehreren unpolaren aprotischen Lösungsmittel(n) und Abtrennung des überstehenden Lösungsmittel und gegebenenfalls Trocknung des erhaltenen Polymeren,
- (G) gegebenenfalls erneutes Lösen des aus Schritt F) erhaltenen Polymeren in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n),
- (H) Ausfällung des Polymeren durch Zugabe der Lösung aus Schritt G) zu Wasser oder zu einer wässrigen Lösung einer Säure oder einer wässrigen Lösung einer Base, gegebenenfalls unter Rühren und Kühlung,
- (I) Isolierung des ausgefallenen Polymers, vorzugsweise durch Filtration oder Abdekantieren, gegebenenfalls Waschen des Polymers mit Wasser oder einer der unter Schritt H) genannten Flüssigkeiten,
- (J) Gegebenenfalls Wiederholung der Schritte G), H) und I)
- (K) Trocknung des Polymeren.

Bei den in Schritt C) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

Bei dem in Schritt D) eingesetzten Oxidationsmitteln handelt es sich insbesondere um Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Natriumhypochlorit, Natriumperborat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Calciumperoxid, tert-Butylhydroperoxid, oder m-Chlorperbenzoesäure, wobei die Zugabe des Oxidationsmittels entweder als Substanz oder in Lösung erfolgen kann.

Bei den in Schritt F) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich insbesondere um aliphatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt um n-Pentan, n-Hexan, Isohexan oder n-Heptan.

Bei den in Schritt G) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

Bei den in Schritt H) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure. Bei den in Schritt H) eingesetzten Basen handelt es sich vorzugsweise um anorganische

und/oder organische Basen, insbesondere um Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniak, Tetramethylethyldiamin, Trimethylamin, Triethylamin, EDTA-Natriumsalz oder Hexamethylenetetramin.

5 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgereinigte Polymer ist farblos und enthält kein Lösungsmittel und kein restliches Monomer.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Schritte A) und B) wie zu vor beschrieben, Auflösen des Reaktionsgemisches gemäß
0 Schritt C) in Aceton, Toluol und/oder Methanol, Ausfällung des Polymeren gemäß Schritt F) durch Zugabe der Lösung aus Schritt C) zu n-Heptan und nachfolgender Abtrennung des Lösungsmittels, erneutes Lösen des Polymers in Aceton gemäß Schritt G), Zugabe der Lösung, vorzugsweise unter Rühren, zu einer anorganischen Säure gemäß Schritt H), Isolierung des ausgefallenen Polymers und Waschen des
5 Polymers mit Wasser und nachfolgende Trocknung des Polymers.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Schritte A) und B) wie zuvor beschrieben, Auflösen des Reaktionsgemisches gemäß Schritt C) in Aceton, Ausfällung des Polymeren gemäß
0 Schritt F) durch Zugabe der Lösung aus Schritt C) zu n-Heptan und nachfolgender Abtrennung des Lösungsmittels, erneutes Lösen des Polymers in Aceton gemäß Schritt G), Zugabe der Lösung, vorzugsweise unter Rühren, zu einer 1 molaren Salzsäure gemäß Schritt H), Isolierung des ausgefallenen Polymers und Waschen des Polymers mit Wasser und nachfolgende Trocknung des Polymers.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung und Aufreinigung von Polyvinylestern umfassend die Schritte:

- (A) Umsetzung von mindestens einer Verbindung der Formel I mit mindestens einer Metallverbindung der Formel II, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines
0 Additivs der Formel III wie oben beschrieben,
- (B) Einengen des Reaktionsgemisches aus Schritt A) zur Entfernung von Restmonomer und Lösungsmittel(n) wie oben beschrieben,
- (C) Auflösen des Reaktionsgemisches aus Schritt B) in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n) wie oben beschrieben,

- (D) gegebenenfalls Oxidation des in der Mischung befindlichen Katalysators durch Rühren in Gegenwart von Luftsauerstoff oder Zugabe von Oxidationsmitteln wie oben beschrieben,
- (E) gegebenenfalls Abtrennung der bei der Oxidation in Schritt D) entstandenen Reaktionsprodukte wie oben beschrieben,
- (F) gegebenenfalls Ausfällung des Polymeren durch Zugabe der Polymerlösung zu einem oder mehreren unpolaren aprotischen Lösungsmittel(n) und Abtrennung des überstehenden Lösungsmittel und gegebenenfalls Trocknung des erhaltenen Polymeren wie oben beschrieben,
- (G) gegebenenfalls erneutes Lösen des aus Schritt F) erhaltenen Polymeren in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n) wie oben beschrieben,
- (L) Zugabe der Lösung aus C) zu Wasser oder einer wäßrigen Lösung einer Säure oder zu einer wäßrigen Lösung einer Base, gegebenenfalls unter Rühren,
- (M) Rühren des Gemisches aus L) zur Extraktion der Verunreinigungen, Trennung der Phasen und Abtrennung der wäßrigen Phase,
- (N) gegebenenfalls Zugabe eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel zur Lösung des Polymers aus M),
- (O) gegebenenfalls Wiederholung der Schritte L), M) und/oder N),
- (P) Isolierung und Trocknung des Polymers durch Entfernung der Lösungsmittel, gegebenenfalls im Vakuum.

Die unter den Schritten A), C), D), E) und F) eingesetzten Lösungsmittel bzw. Reagenzien sind oben unter den Schritten A), C), D), E) und F) bereits beschrieben.

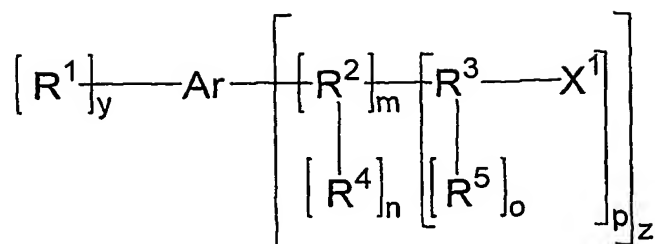
Bei den in Schritt L) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure. Bei den in Schritt L) eingesetzten Basen handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Basen, insbesondere um Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniak, Tetramethylethylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, EDTA-Natriumsalz oder Hexamethylenetetramin.

Bei den in Schritt N) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

Eine bevorzugte Ausführungsform des weiteren erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Schritte A) und B) wie zuvor beschrieben, Auflösen des Polymers gemäß Schritt C) in Aceton und/oder Methanol, Ausfällung des Polymeren gemäß Schritt F) durch Zugabe der Lösung aus Schritt C) zu n-Heptan und nachfolgender Abtrennung des Lösungsmittels, erneutes Lösen des Polymers in Toluol, Aceton und Dichlormethan gemäß Schritt G), Zugabe der Lösung, vorzugsweise unter Rühren, zu einer anorganischen Säure gemäß Schritt L), Rühren des Gemisches zur Extraktion der Verunreinigungen, Trennung der Phasen und Abtrennung der organischen Phase gemäß Schritt M), Zugabe von Aceton zu der organischen Phase gemäß Schritt N), Wiederholung der Schritte L), M) und N) gemäß Schritt O), Isolierung und Trocknung des Polymers durch Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum gemäß Schritt P).

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des weiteren erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Schritte A) und B) wie zuvor beschrieben, Auflösen des Polymers gemäß Schritt C) in Toluol, Aceton und Dichlormethan, Zugabe der Lösung, vorzugsweise unter Rühren, zu 1 molarer Salzsäure gemäß Schritt L), Rühren des Gemisches zur Extraktion der Verunreinigungen, Trennung der Phasen und Abtrennung der organischen Phase gemäß Schritt M), Zugabe von Aceton zu der organischen Phase gemäß Schritt N), Wiederholung der Schritte L), M) und N) gemäß Schritt O), Isolierung und Trocknung des Polymers durch Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum gemäß Schritt P).

In einer Variante des Verfahrens kann Anstelle der Verbindung der Formel (I) eine Verbindung der Formel (IV) eingesetzt werden



Formel IV

worin

Ar ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, und

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 die gleiche Bedeutung haben wie unter Formel (I) beschrieben, und

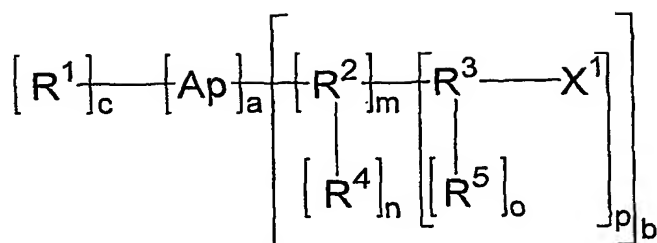
m, n, o, p die gleiche Bedeutung haben wie unter Formel (I) beschrieben, und

X^1 die gleiche Bedeutung hat wie unter Formel (I) beschrieben, und

y eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

z eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht.

In einer weiteren Variante des Verfahrens kann Anstelle der Verbindung der Formel (I) eine Verbindung der Formel (V) eingesetzt werden



Formel V

worin

Ap ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteroalkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihdropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 die gleiche Bedeutung haben wie unter Formel (I) beschrieben, und

m, n, o, p die gleiche Bedeutung haben wie unter Formel (I) beschrieben, und

X^1 die gleiche Bedeutung hat wie unter Formel (I) beschrieben, und

a eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

b eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht, und

c eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht.

Weiterer Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von Vinylestern unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, wobei unter Polymerisation sowohl die Homopolymerisation von Vinylestern, als auch die Copolymerisation von Vinylestern mit anderen Olefinen verstanden wird.

Beispiele für andere Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 20, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Decen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylbornen, Norbornadien, Ethylbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Cyclopentadien, Tetracyclododecen oder Methylbornen, und polare Monomere wie Methacrylat, Methylmethacrylat, Acrylsäure, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

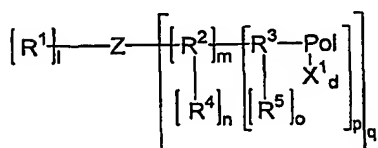
Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Vinylacetat homopolymerisiert, oder Vinylacetat mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Styrol, Norbornen, Methacrylat, Methylmethacrylat, Acrylsäure, Ethylacrylat, n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Vinylacetat/Methylmethacrylat-Copolymere oder Vinylacetat/Methylmethacrylat/Styrol-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 0 bis 300 °C, bevorzugt 50 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0.5 bis 2000 bar, bevorzugt 1 bis 64 bar. Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in Emulsion, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel für die Polymerisation sind beispielsweise Ether, wie Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Anisol, Diphenylether, Ethylphenylether, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan und dergleichen oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole und dergleichen, sowie Ethylacetat, Aceton, N,N-Dimethylformamid, Ethylencarbonat, Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol oder Wasser. Es können auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengenverhältnissen erfindungsgemäß eingesetzt werden.

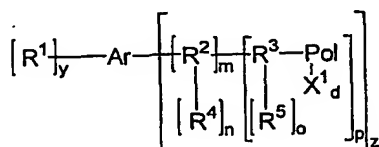
Ganz besonders bevorzugt sind Initiatorsysteme zur Herstellung von Polyvinylacetat bestehend aus einer Verbindung der Formeln I, IV oder V, Cyclopentadienyleisendicarbonyl dimer (Formel II) und Aluminiumtriisopropoxid (Formel III).

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Polymere mit speziellen Geometrien auf der Basis von Polyvinylestern der Formeln VI, VII und VIII, welche

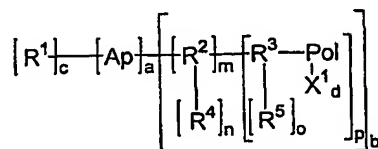
aus der Reaktion einer zentralen Einheit der Formeln I, IV oder V mit Vinylestern, oder Vinylestern mit einem oder mehreren 1-Olefinen, erhalten werden:



Formel VI



Formel VII



Formel VIII

worin

Z, Ar, Ap die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und

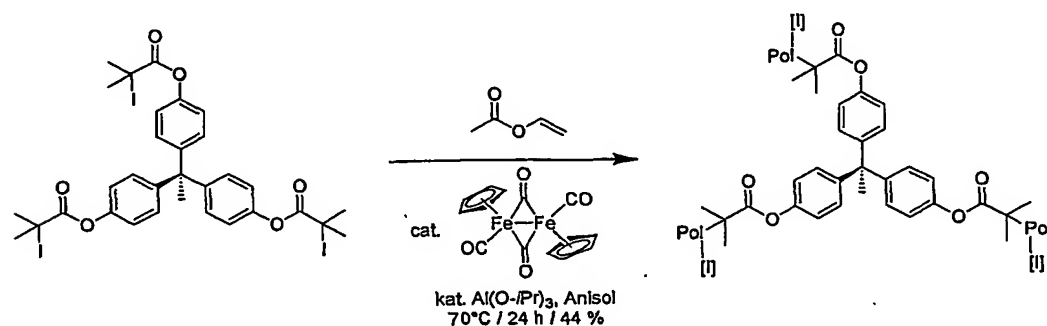
l, m, n, o, p, q, y, z, a, b, c die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und

X^1 die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und

d gleich oder verschieden sein kann, und Null oder Eins ist, und

Pol für ein Polymer auf der Basis eines Polyvinylesters steht, besonders bevorzugt für ein Homo- oder Copolymer auf der Basis von Polyvinylacetat.

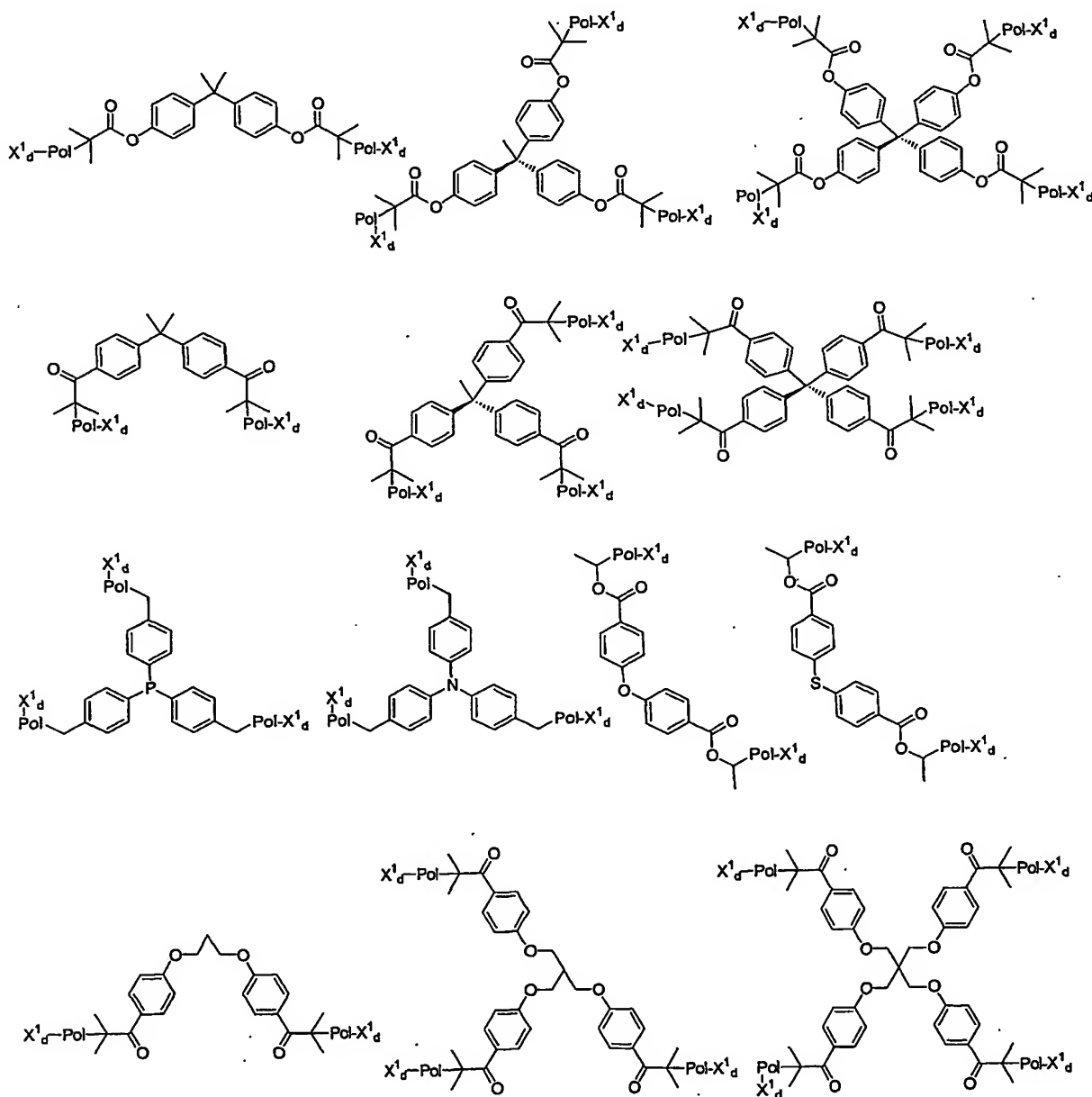
Die Kettenlänge des Polymers Pol kann durch die Reaktionsparameter (Zeit, Temperatur, Druck, Konzentrationen) bestimmt werden. Besonders bevorzugt ist die Kettenlänge 3 bis 10000. So wird bei **Beispiel 3**:

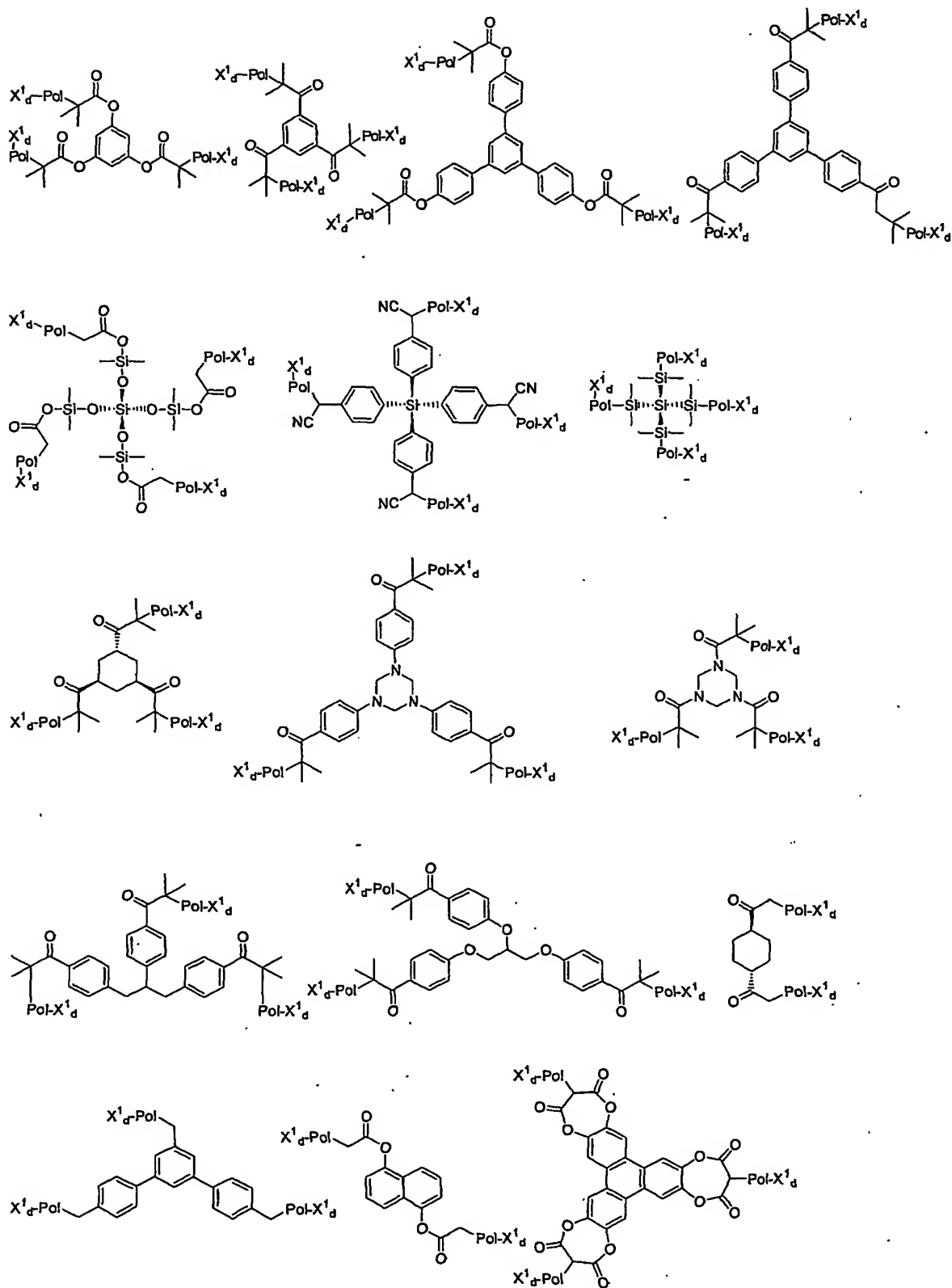


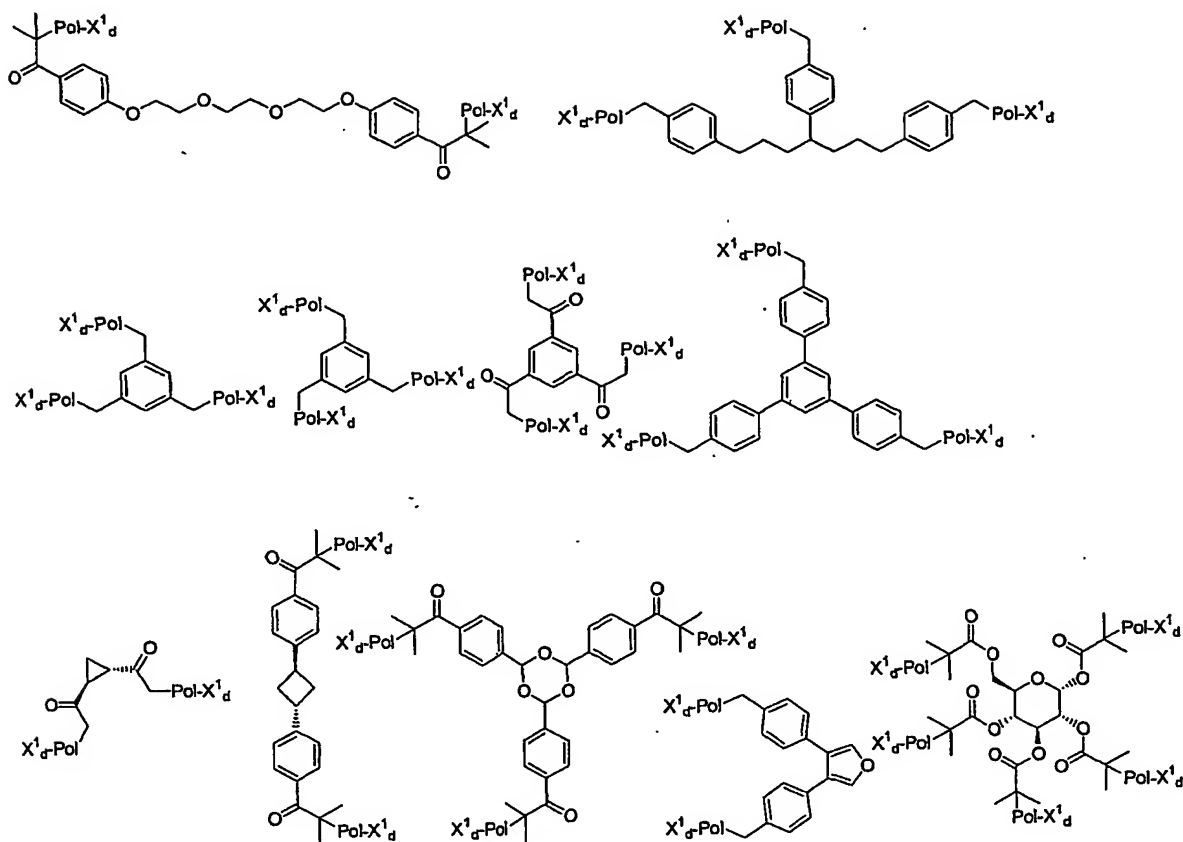
unter den angegebenen Bedingungen (Lösungsmittel: Anisol, 4.8 mmol Vinylacetat, 5 mol % Eisenkatalysator bez. auf Vinylacetat, 5 mol % Aluminiumtriisopropoxid, Druck = 1 bar, $T = 70^\circ\text{C}$) nach 12 Stunden ein Polyvinylacetat mit einer speziellen Geometrie mit einer Kettenlänge von 12 Vinylacetat-Einheiten pro Arm, nach 24 Stunden ein Polyvinylacetat mit einer speziellen Geometrie mit einer Kettenlänge von

25 Vinylacetat-Einheiten pro Arm erhalten. Das Polymer zeigt die folgenden Eigenschaften: $T_g = 41\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta C_p = 0.42\text{ J / (g * K)}$); $M_w = 7200\text{ g / mol}$; $M_n = 2200\text{ g / mol}$. $M_w / M_n = 3.2$. Die Glasübergangstemperatur ist gegenüber kommerziell erhältlichem Polyvinylacetat ($T_g = 28^{\circ}\text{C}$) deutlich höher.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für die erfindungsgemäßen Polymere sind:







worin Pol, X^1 und d die gleiche Bedeutung wie oben genannt haben.

Die Polymere auf der Basis von Polyvinylestern mit speziellen Geometrien können chemisch modifiziert werden. So können beispielsweise die Polymere verseift werden, wobei Polyvinylalkohole mit speziellen Geometrien erhalten werden. Diese können beispielsweise mit Butyraldehyd zu Polyvinylbutyralen mit speziellen Geometrien umgesetzt werden.

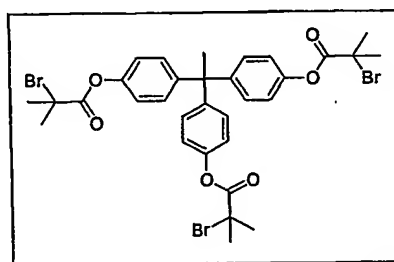
Die Polymere der Formel **VI**, **VII** und **VIII** eignen sich besonders gut als Additive für Kraftstoffe und Motoröle, als Additive für Beton, als Additive bei der Papierherstellung als Klebstoff(komponente), als Schmiermittel, als Lack-Komponente, als Hochleistungskunststoffe und als Ausgangsmaterial für neue Materialien auf der Basis von Polyvinylalkohol und Polyvinylbutyral mit speziellen Geometrien.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

Beispiel 1:

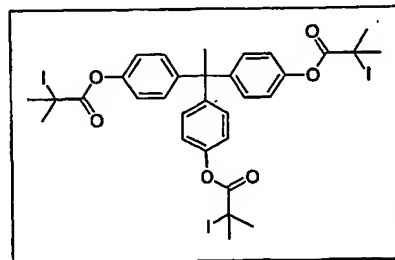
2-Brom-2-methyl-propionsäure-4-{1,1-bis-[4-(2-brom-2-methyl-propionyloxy)-phenyl]-ethyl}-phenylester



In einem 1 l - Zweihals-Rundkolben werden 25 g (82 mmol) Tris-(p-hydroxyphenyl)-ethan in 500 ml Dichlormethan suspendiert. Es werden 26 g (36 ml, 261 mmol) Triethylamin und 1 mol % 4-N,N-Dimethylaminopyridin (100 mg, 0.82 mmol) zugegeben. Danach werden bei 0°C 60 g (261 mmol) 2-Bromisobuttersäure in 250 ml Dichlormethan innerhalb von 15 min. zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird 2.5 h refluxiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird dreimal mit je 350 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei das Produkt als weisses Pulver erhalten wird. Ausbeute: 61 g (100 %). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.10, 7.03 (2 x m, 12 H, aromatische H), 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.05 (s, 18H, CH₃) ppm.

Beispiel 2:

2-Iod-2-methyl-propionsäure-4-{1,1-bis-[4-(2-iod-2-methyl-propionyloxy)-phenyl]-ethyl}-phenylester



In einem 2 l - Rundkolben werden in 500 ml entgastem Aceton 20 g (26.5 mmol) des Trisbromids aus Beispiel

1 gelöst. Nach der Zugabe von 59.7 g (398 mmol, 15 eq.) Natriumjodid wird die Mischung 24 h refluxiert. Zu der braunen Suspension werden 700 ml Wasser gegeben und es wird 30 min bei RT gerührt. Die Mischung wird 4 mal mit je 400 ml Diethylether extrahiert und die organische Phase wird 2 mal mit je 500 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein brauner, semikristalliner Feststoff (22.4 g) erhalten wird. Der Feststoff wird in 100 ml Methanol aufgenommen, kurz erwärmt und 0.5 h gerührt. Das Produkt wird durch Filtration und waschen bis zur Farblosigkeit des Filtrates (ca. 50 ml Methanol) als hellbeiger Feststoff erhalten. Ausbeute: 14.1 g (15.8 mmol / 60 %). Das Produkt kann zur weiteren Aufreinigung aus einem CHCl_3 / Heptan – Gemisch umkristallisiert werden. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.11, 7.04 (2 x m, 12 H, aromatische H), 2.19 (s, 18H, CH_3), 2.16 (s, 3H, CH_3) ppm.

Beispiel 3:

Polymerisation von Vinylacetat mit dem Initiator Beispiel 2

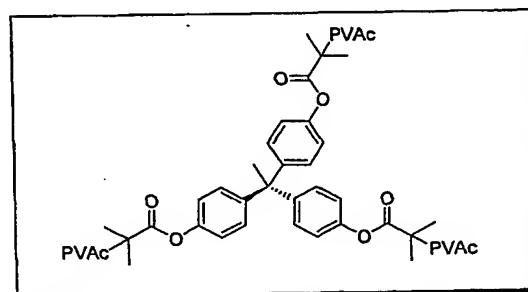
In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührkern werden 85 mg (0.24 mmol)

Cyclopentadienyleisendicarbonyl-dimer

vorgelegt. Zu dem Eisenkomplex werden in folgender Reihenfolge die folgenden Reagenzien zugegeben:

- 1) 0.19 ml Anisol
- 2) 4.42 ml (4.13 g, 4.8 mmol) Vinylacetat
- 3) 4.00 ml einer 0.0391 M Lösung des Trisiodids aus Beispiel 2 (entspricht 0.16 mmol)
- 4) 0.96 ml einer 0.25 M Lösung von Aluminiumtriisopropoxid in Anisol (entspricht 0.24 mmol).

Anschließend wird das Reaktionsgemisch 24 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum komplett entfernt. Zu dem Rückstand werden 20 ml Toluol zugegeben. Die organische Phase wird dreimal mit je 10 ml 2M HCl gewaschen, die vereinigten wäßrigen Phasen werden 2 zweimal mit je 20 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten



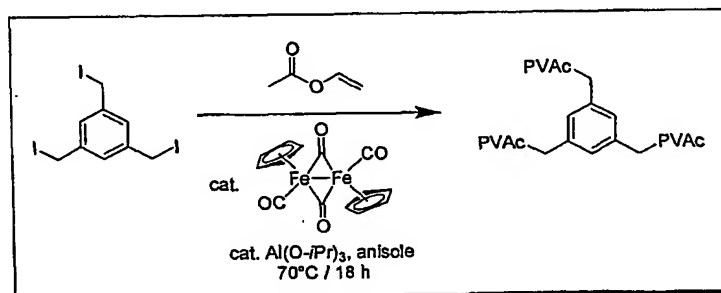
organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum komplett entfernt (Ausbeute: 2.5 g, 60 %).

Zur weiteren Aufreinigung können folgende Schritte durchgeführt werden:

Der Rückstand wird in wenig Aceton aufgenommen und durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens: Aceton) gereinigt. Das Eluat wird auf 3 ml eingeeengt und zu 30 ml Pentan gegeben. Das Pentan wird abdekantiert und verworfen, anschließend wird das Produkt nochmals in 3 ml Aceton gelöst und zu 30 ml Pentan gegeben. Nach dem Abdekantieren des Pentans wird der hellgelbe Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet, wobei das Produkt als fester Schaum erhalten wird. Ausbeute: 1.8 g (44 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.19 – 6.85 (m, aromatische H), 4.83 (s, br, PVAc), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 170.4, 170.3, 149.2, 131.4, 129.46, 128.46, 120.8, 120.6, 113.8, 67.7, 66.9, 66.7, 66.6, 66.5, 66.3, 66.0, 55.1, 51.5, 39.8, 39.5, 38.7, 38.6, 21.1, 20.9, 20.8 ppm. T_g = 41 °C (ΔC_p = 0.42 J / (g * K)). M_w = 7200 g / mol. M_n = 2200 g / mol. M_w / M_n = 3.2.

Beispiel 4: Herstellung eines Polyvinylacetat-Sternpolymers gemäß

DE10238659



In einen ausgeheizten 1 l – Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Druckausgleich (Argon – Line) werden 5.25 g (15 mmol) Cyclopentadienyldicarbonyl-eisen(I)-dimer gegeben. Danach wird die Apparatur drei mal evakuiert und mit Argon belüftet. Durch Zugabe von 12 ml Anisol (wasserfrei & entgast) wird der Eisenkatalysator gelöst. Danach werden 552 ml Vinylacetat (destilliert), 5 g (10 mmol) 1,3,5-Trisiodmethylbenzol in 82 ml Anisol (wasserfrei & entgast) und 60 ml Aluminiumtriisopropoxid in Anisol (15 mmol $\text{Al}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ in Anisol, c = 0.25 mol / l) zugegeben. Danach wird das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei 70°C erhitzt mit

5 einem KPG-Rührer (150 UPM) gerührt.

Beispiel 5: Aufreinigung des unter Beispiel 4 hergestellten Polyvinylacetat-Sternpolymers

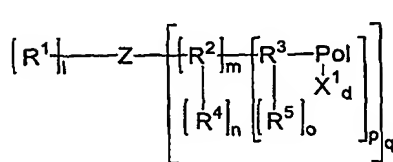
5 Das Lösungsmittel und restliches Vinylacetat wird im Vakuum bei 70°C entfernt. Das Reaktionsgemisch wird in 800 ml Aceton gelöst und zu 1.25 l n-Heptan zugegeben. Man läßt eine Stunde absitzen und dekantiert das überstehende n-Heptan ab. Das so erhaltene dunkelbraune Polymer wird zwei Stunden im Vakuum getrocknet und
0 erneut in 800 ml Aceton aufgenommen. Die dunkle Polymerlösung wird unter heftigem Rühren mit einem KPG-Rührer zu 2 l eines Eis / 2 M Salzsäure-Gemisches (1 kg Eis / 1 l 2M HCl) zugetropft. Das so erhaltene Polymer – Pulver wird abfiltriert, zwei mal mit je 250 ml Wasser neutral gewaschen und im Vakuum gefriergetrocknet. Das so erhaltene Polymer (Ausbeute: 270 g) ist farblos und enthält kein Anisol mehr.

5 **Beispiel 6: Aufreinigung des unter Beispiel 4 hergestellten Polyvinylacetat-Sternpolymers durch Extraktion**

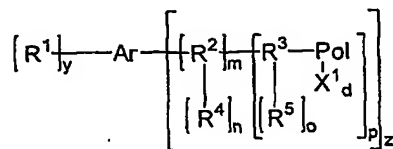
0 Das Lösungsmittel und restliches Vinylacetat wird im Vakuum bei 70°C entfernt. 50 g des Reaktionsgemisches werden in 1000 ml Aceton, 500 ml Toluol und 20 ml Dichlormethan gelöst und zu 1.25 l 1M HCl zugegeben. Nach einer Stunde Rühren läßt man die Mischung bis zur Phasentrennung stehen und entfernt die wäßrige Phase. Das Volumen der wäßrigen Phase wird ermittelt und der organischen Phase wird soviel Aceton zugefügt, wie sich in der wäßrigen Phase gelöst hat ($V_{\text{Aceton}} =$
15 $V_{\text{ausgelöst}} - V_{\text{wässrige, eingesetzt}}$). Dann wird die organische Phase zu 1.25 l Wasser gegeben und erneut gerührt. Die wäßrige Phase wird erneut von der organischen Phase abgetrennt. Durch Einengen der organischen Phase am Rotationsverdampfer und anschließender Trocknung kann das Polymer isoliert werden. Das so erhaltene Polymer (Ausbeute: 48 g) ist farblos und enthält kein Anisol mehr.

Patentansprüche

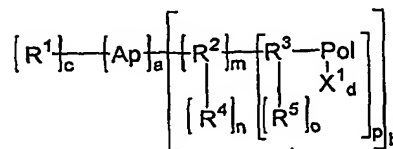
1. Polymer auf Basis von Polyvinylestern der Formeln VI, VII und VIII



Formel VI



Formel VII



Formel VIII

worin

Pol für ein Polymer auf der Basis eines Polyvinylesters steht, besonders bevorzugt für ein Homo- oder Copolymer auf der Basis von Polyvinylacetat,

Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, und

X¹ jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und

R¹ gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

R² gleich oder verschieden ist und eine verbrückende C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiierenden Einheit [R³-X¹] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und

R³ gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und

R⁴ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

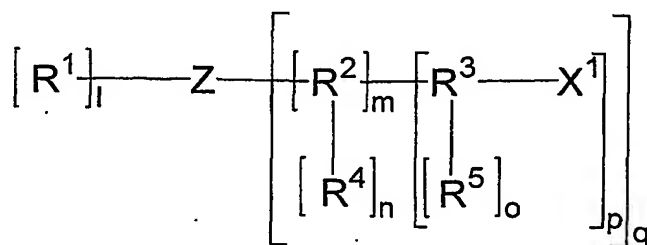
R⁵ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,

l eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2 oder 3 steht, und

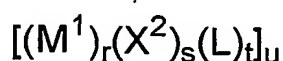
m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und

- n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
- 5 p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- q eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3 und 4 steht, und
- Ar ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor
- 0 ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrro, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin,
- 5 Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, und
- y eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- z eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht.
- Ap ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteralkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihdropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und
- a eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- b eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht, und
- c eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht,

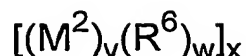
- d gleich oder verschieden sein kann, und Null oder Eins ist.
2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pol für ein Copolymer auf der Basis eines Polyvinylesters mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen steht.
 3. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pol für ein Homopolymer auf der Basis von Polyvinylacetat steht.
 4. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pol für ein Copolymer auf der Basis von Polyvinylacetat mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen steht.
 5. Verwendung der Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 als Additive für Kraftstoffe und Motoröle, als Additive für Beton, als Additive bei der Papierherstellung, als Klebstoff(komponente), als Schmiermittel, als Lack-Komponente, als Hochleistungskunststoffe und als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Polymeren auf der Basis von Polyvinylalkohol und Polyvinylbutyral.
 6. Initiatorsystem zur Herstellung von Polyvinylestern enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, mindestens eine Metall-Verbindung der Formel II und gegebenenfalls mindestens einem Additiv der Formel III:



Formel I



Formel II



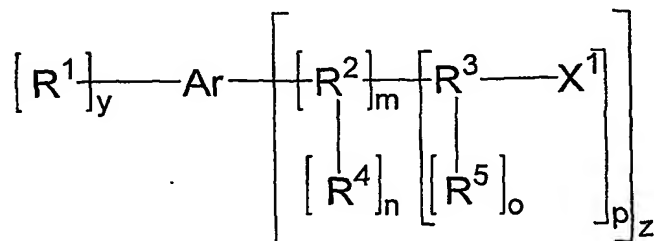
Formel III

worin:

- Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, und
- X¹ jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und
- R¹ gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R² gleich oder verschieden ist und eine verbrückende C₁ – C₂₀ –kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiierenden Einheit [R³-X¹] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und
- R³ gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und
- R⁴ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R⁵ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,
- l eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2 oder 3 steht, und
- m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
- p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- q eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3 und 4 steht, und

- M¹ jeweils gleich oder verschieden ist und ein Übergangsmetall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Chrom, Molybdän, Ruthenium, Eisen, Rhodium, Nickel, Palladium oder Kupfer, besonders bevorzugt Eisen oder Ruthenium ist, und
- X² jeweils gleich oder verschieden ist und Sauerstoff oder ein Halogenatom, besonders bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, und
- L jeweils gleich oder verschieden ist und ein Ligand, bevorzugt ein kohlenstoffhaltiger Ligand wie z.B. Methyl, Phenyl, Cymol, Cumol, Toly, Mesityl, Xyl, Indenyl Benzyliden, Cyclopentadienyl oder Carbonyl, ein stickstoffhaltiger Ligand, wie z.B. Triethylamin, Tetramethylethyldiamin, Pyridin, 2,2'-Bipyridyl, substituiertes 2,2'-Bipyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Phenylpyridin-2-yl-methylenamin, Acetonitril, substituiertes Imidazolidin oder Terpyridyl, ein phosphorhaltiger Ligand, wie z.B. Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan oder BINAP ist, und
- r jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- s jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- t jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- u eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- M² gleich oder verschieden ist und ein Element der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Li, Mg, Ti, B, Al, P oder N ist, und
- R⁶ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, ein Halogenatom oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder i-Propoxy ist, und
- v gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- w gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- x eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht.

6. Initiatorsystem gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dieses anstelle der Verbindung der Formel I, mindestens eine Verbindung der Formel IV



Formel IV

worin

Ar ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrro, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, und

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 5, und

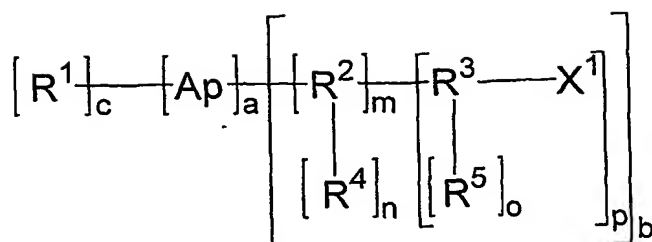
m, n, o, p die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 5, und

X^1 die gleiche Bedeutung hat wie in Anspruch 5, und

y eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

z eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht.

7. Initiatorsystem gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dieses anstelle der Verbindung der Formel I, mindestens eine Verbindung der Formel V:



Formel V

worin

Ap ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteralkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihydropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 5, und

m, n, o, p die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 5, und

X^1 die gleiche Bedeutung hat wie in Anspruch 5, und

a eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

b eine ganze natürliche Zahl ist und für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 steht, und

c eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht.

8. Verwendung eines oder mehrere der Initiatorsysteme gemäß Anspruch 5, 6 und/oder 7 zur Herstellung der Polymere gemäß Anspruch 1.

9. Verfahren zur Herstellung der Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eines oder mehrere der Initiatorsysteme gemäß Anspruch 5, 6 und/oder 7 eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F18/08 C08F4/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | W0 98 20050 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 14 May 1998 (1998-05-14) ----- | |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2004

Date of mailing of the international search report

21/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No

PCT/EP 03/09016

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9820050 | A | 14-05-1998 | AU 5155898 A | 29-05-1998 |
| | | | WO 9820050 A2 | 14-05-1998 |
| | | | US 6284850 B1 | 04-09-2001 |
| ----- | | | | |

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Patentsymbol

PCT/EP 03/09016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F18/08 C08F4/72

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | WO 98 20050 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 14. Mai 1998 (1998-05-14) | |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Researchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Researchenberichts

21/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Researchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9820050 A | 14-05-1998 | AU 5155898 A | 29-05-1998 |
| | | WO 9820050 A2 | 14-05-1998 |
| | | US 6284850 B1 | 04-09-2001 |
| <hr/> | | | |